

流动注射-电化学-表面等离子体激元共振联用技术研究二茂铁硫醇氧化还原结构变化

肖秀娟¹, 何永辉¹, 向娟^{1*}, 任斌^{2*}

(1. 中南大学化学化工院, 湖南长沙 410083;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 福建厦门 361005)

摘要: 采用流动注射-电化学-表面等离子体激元共振联用技术研究了 11-二茂铁基十一烷基-1-硫醇自组装膜在氧化还原过程中的构型变化. 结果表明, 二茂铁硫醇在氧化过程中, 分子发生了两种结构变化: 远离电极表面, 烷基链与电极表面的夹角增大; 分子上两个平行的戊基环环绕着二茂铁-碳轴发生旋转.

关键词: 自组装膜; 二茂铁硫醇; 倾斜角; Cp 环

中图分类号: O646; O621.25+4

文献标识码: A

二茂铁硫醇氧化还原的构型变化机理一直存在不同看法. Viana 等依据二茂铁(FC)在傅立叶红外光谱上发生的吸收峰位移, 提出二茂铁硫醇在氧化时发生了戊基环(Cp 环)偏转^[1]; Ye 等应用红外反射吸收光谱-电化学石英晶体微天平联用技术发现: 二茂铁在氧化过程中主要是伴随烷基链倾斜角变大^[2]. 上述研究可归属二茂硫醇构型变化的两种可能机理(如图 1), 即: 远离电极表面烷基链与电极表面的夹角增大, 自身倾斜角变小(a); 二茂铁上两个平行的 Cp 环环绕着二茂铁-碳(Fe—C)轴发生旋转, 由原来的平行电极表面态转变成与电极表面垂直(b). 近年来, 人们采用各种研究方法及不同的实验技术试图确认构型变化机理, 如, 红外反射吸收光谱(IRRAS)^[3]、拉曼光谱(SERS)^[4]、表面共振光谱(SPS)^[5]以及和频光谱(SFG)等技术及其联用检测溶液界面该物质的构型位移; 但仍无一致结论. 本文试以 11-二茂铁基十一烷基-1-硫醇(SH-(CH₂)₁₁-Fc(FeC₁₁SH))自组装膜为对象, 采用流动注射-电化学-表面等离子体激元共振(FI-EC-SPR)联用技术试图研究二茂铁硫醇氧化还原构型变化机理.

1 实验

药品: MUA (Milwaukee, WI), FeC₁₁SH (Atlanta, GA), 无水乙醇、高氯酸(分析纯). 溶液用二次去离子水配制.

SPR 基底:

1) 金膜: 将 BK7 玻片在 piranha 溶液(80 ℃, 30% H₂O₂: 70% H₂SO₄, 3: 1, by mass)中煮 30 min, 冷却、二次水冲洗, 尔后在 H₂O: NH₄Cl: 30% H₂O₂ (5: 1: 1, by volume)溶液中超声振荡(60 min), 二次水冲洗, 又将玻片真空镀膜(Cressington Model 108SE, Ted Pella, Inc., Redding, CA)样品, 先后真空沉积 2 nm 铬、50 nm 金.

2) MUA 及 FeC₁₁SH 分子膜: 将上面制备的金膜在氢火焰下退火 2 min, 浸入 4 mmol/L MUA 或 FeC₁₁SH 的乙醇溶液中, 浸泡 12 h. 依次用无水乙醇与二次去离子水冲洗, 氮气吹干备用.

设备与装置: 电化学测试使用自建流动注射 SPR^[6-7]与电化学(CHI631, 上海辰华)联用装置(图 2)两电极体系, 金膜做工作电极, Pt 丝为对电极, 电解液为 0.1 mol/L HClO₄.

此处, 采用 BK7 半圆柱透镜为 SPR 棱镜, 将裸金膜放置于棱镜上. 激光发射(波长 635 nm)由

收稿日期: 2010-03-24, 修订日期: 2010-05-02 * 通讯作者, Tel: (86-731) 88836964, E-mail: xiangj@mail.csu.edu.cn; bren@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(20773165), 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-07-0865), 湖南省杰出青年基金和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题项目资助

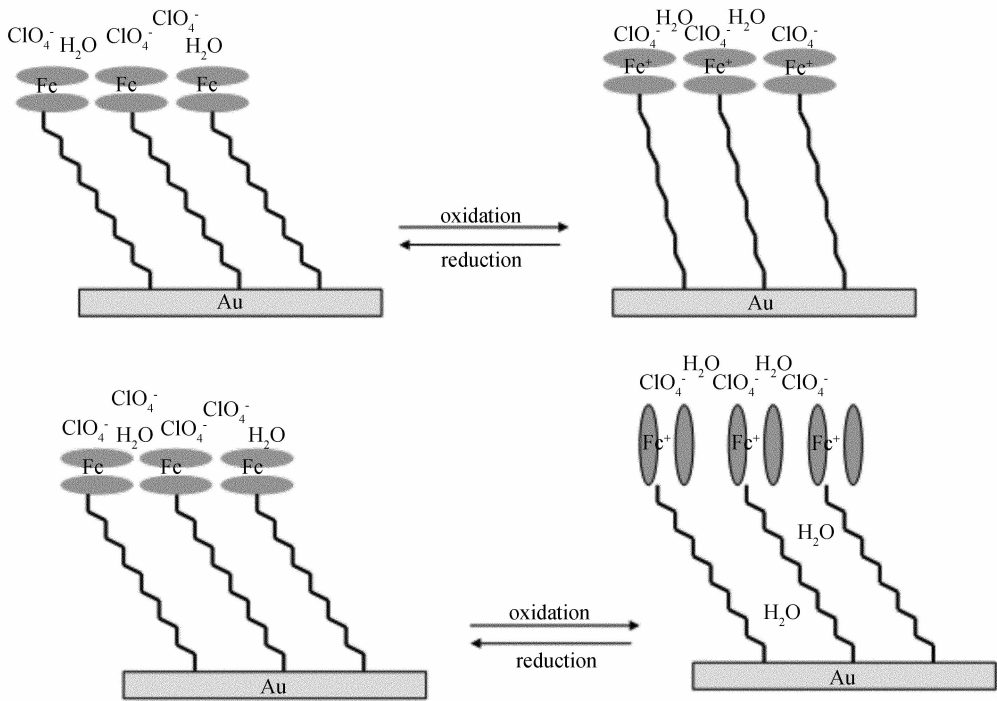


图 1 FcC_{11}SH 氧化构型变化机理
a. 烷基链倾斜角变小, b. 戊基环 (Cp 环) 平行→垂直

Fig. 1 The sketch of the two possible mechanisms concerning the orientation change of the 11-ferrocenylundecanethiol SAMs accompanying with the Fc oxidation in (a) the electrostatic repulsion between the positively charged surface and the ferrocenium cation and that among the cations led to a decrease in the tilt angle of the alkanethiol chain (b) rotates from a tilted conformation to a position where the cyclopentadiene plane becomes perpendicular to the electrode

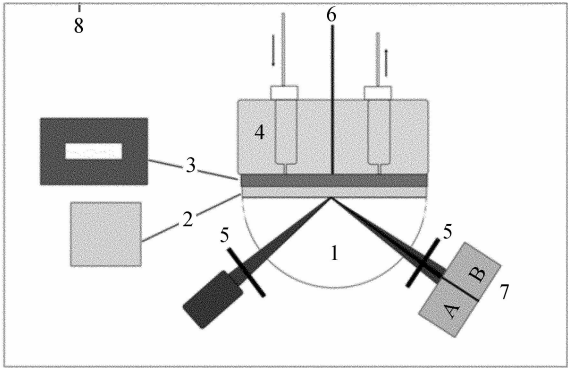


图 2 FI-EC-SPR 联用装置
1. 棱镜, 2. 金膜, 3. 垫片 (聚四氟乙烯), 4. 流通池, 5. 挡板, 6. Pt 丝, 7. 双单元光电检测器, 8. 恒温箱

Fig. 2 Schematic representation of the FI-EC-SPR apparatus
1. prism, 2. glass slide coated with a thin gold film, 3. Teflon gasket, 4. acrylic flow cell with through holes for attachment to the prism holder, 5. movable baffes, 6. auxiliary electrode sealed in the acrylic flow cell, 7. bicell photodetector, 8. thermostatic container

LDC 500 激光驱动器 (Thorlabs, Newton, NJ) 控制, 激光强度用 EB110 OEM 激光二极管激励器 (Thorlabs, Newton, NJ) 控制, 强度 3 mW. 检测系统采用双单元光电检测器 (A 和 B, 如图 2) 检测反射光, 其 $(A - B)/(A + B)$ 值与 SPR 共振角值可互相转换^[8].

本实验中采用激光照射实现局部升温, 与传统的恒温箱程序升温对比, 可有效消除 SPR 光学和电子部件温度变化引起的共振角偏移, 提高 SPR 检测的准确度. 将流动注射技术引入 EC-SPR, 可实现电解质溶液温度不受激光照射影响, 从而保证实验条件的可比性.

2 结果与讨论

图 3 为 FcC_{11}SH 和 MUA 自组装膜经多周循环达到稳定线性伏安曲线和 SPR 响应曲线 (MUA 背景信号). 从图中可以看出, 背景信号在 $-1 \sim 0.3$ V 电位区间无氧化还原电流, 也没有 SPR 共振角偏移, 据此即可确认 FcC_{11}SH 线性伏安曲线氧化峰

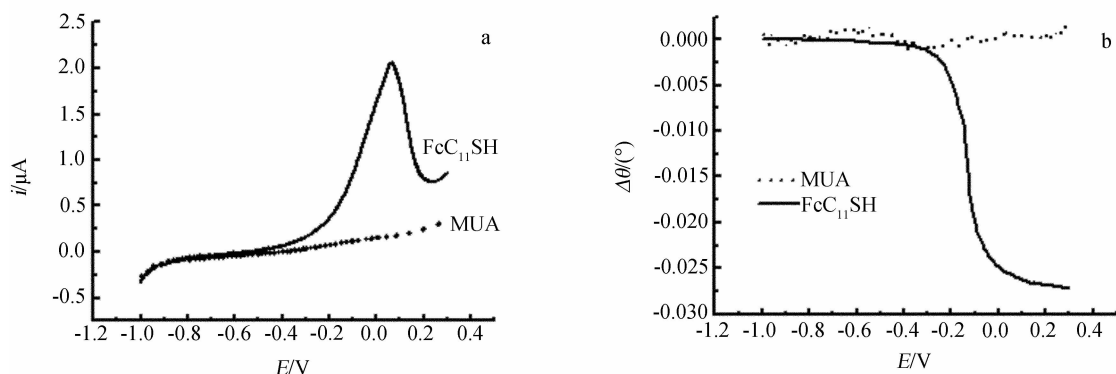


图3 金表面 FcC_{11}SH 和 MUA 膜经多周扫描达到稳定的线性伏安曲线(a)与相应的 SPR 响应(b)

电解液:在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$, 扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.3 Stable linear voltammograms(a) of FcC_{11}SH and MUA SAMs and the corresponding SPR responses(b)
electrolyte: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$, scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

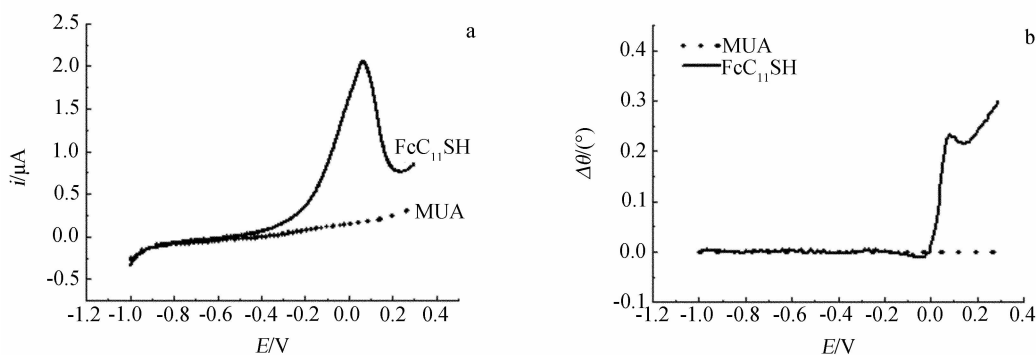


图4 金表面 FcC_{11}SH 和 MUA 膜第1周线性伏安曲线(a)与相应的 SPR 响应(b)

电解液: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$, 扫描速率 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.4 The first linear voltammograms(a) of FcC_{11}SH and MUA SAMs and the corresponding SPR responses(b)
electrolyte: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$, scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

和相应的 SPR 共振角偏移是 Fc 基团氧化引发的。如图,当电位正扫至 -0.2 V , Fc 开始氧化,相应的 SPR 共振角明显负移;电位扫至 0.2 V , Fc 完全氧化,SPR 共振角趋于稳定。实验表明,由 FcC_{11}SH 氧化引起的 SPR 角度偏移 (-0.027°)。按 Lorentz-Lorenz 公式和 Fresnel 算法^[9],可得对应的膜厚度变化为 0.12 nm 。据文献报道,理论上 FcC_{11}SH 烷基链倾斜角变小可引起 0.3 nm 的膜厚度变化^[10-11],而 Cp 环翻转引起的膜厚度变化为 0.0585 nm ^[12],可以肯定 FcC_{11}SH 的氧化必然引发烷基链倾斜角的变化。这一结论与 Yao 等由 EC-SPR 技术获得的一致^[7]。

图4为 FcC_{11}SH 第1周氧化线性伏安曲线和相应的 SPR 响应,与经多周循环氧化信号响应趋于稳定的(图3)相比,无明显差异。表明循环扫描中

Fc 的氧化乃延续进行,但却出现与第1周氧化 SPR 响应截然不同的共振角正向偏移(偏移值 0.3°),此值远大于普通分子构型/构象变化引起的角度偏移,这意味着在 FcC_{11}SH 第1周氧化后必伴随着界面物质折射率极大变化;造成这一异常的共振角偏移的原因极有可能是 Cp 环翻转引发的本体水分子向自组装膜内部的转移(如图1b)。 FcC_{11}SH 在金表面能形成致密的自组装膜,其头端的 Fc(或溶剂化的 Fc)^[3]与烷烃骨架可在金表面形成闭塞的狭小空间,阻碍膜内外的物质交换。当 Fc 氧化为 Fc^+ ,相邻 Fc^+ 离子的静电排斥,二茂铁上的两个平行的 Cp 环可绕着 $\text{Fc}-\text{C}$ 轴旋转,原先由 Fc 与烷烃骨架构成的密闭微腔因 Cp 环的旋转而打开,外界水分子得以进入自组装膜内层,使膜层折射率急增,导致 SPR 共振角显著正移,并掩盖了膜构型变化的 SPR

响应.经多周氧化还原后,微腔内外物质交换达到平衡,膜构型变化的 SPR 响应才得以显现.

表 1 不同时间激光照射 FeC₁₁SH 氧化所对应的 SPR 共振角变化值(第 1 周)

Tab.1 SPR responses to the first oxidation-induced film reorganization of FeC₁₁SH SAMs recorded after different times of exposure to the laser beam

Time/h	0	1	2	3	4	5
SPR dip shifts/(°)	0.305	0.286	0.261	0.253	0.248	0.245

表 1 列出不同激光照射时间下与 FeC₁₁SH 氧化对应的 SPR 共振角变化值(第 1 周).控制激光照射时间,可有效改变金膜的表面温度.若氧化过程中确实存在 Cp 环翻转引发的本体水分子向自组装膜内部的转移,那照射时间增长,进入微腔内的水相温度必然升高,使膜折射率增长幅度降低,SPR 共振角正向偏移幅度逐降^[13].这一分析与表 1 结果相符.这有力证实了 FeC₁₁SH 氧化过程中存在着 Cp 环翻转过程.

3 结 论

采用流动注射-电化学-表面等离子体激光共振联用技术研究了 FeC₁₁SH 自组装膜氧化过程.二茂铁硫醇在氧化过程中,该分子结构变化不仅是远离电极表面烷基链与电极表面的夹角变大,同时还发生二茂铁上两个平行的戊基环绕着二茂铁-碳轴旋转.

参考文献(References):

[1] Viana A S, Jones A H, Abrantes L M, et al. Redox induced orientational changes in a series of short chain ferrocenyl alkyl thiols self-assembled on gold(111) electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 500:290.

[2] Ye S, Sato Y, Uosaki K. Redox-induced orientation change of a self-assembled monolayer of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol on a gold electrode studied by in situ FT-IRRAS[J]. Langmuir, 1997, 13:3157.

[3] Ye S, Haba T, Sato Y, et al. Coverage dependent behavior of redox reaction induced structure change and mass transport at an 11-ferrocenyl-1-undecanethiol self-as-

sembled monolayer on a gold electrode studied by an in situ IRRAS-EQCM combined system[J]. Phys Chem Chem Phys, 1999, 1:3653.

[4] Campbell D J, Herr B R, Hulteen J C, et al. Ion-gated electron transfer in self-assembled monolayer films[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118:10211.

[5] Yao X, Yang M L, Wang Y, et al. Study of the ferrocenylalkanethiol self-assembled monolayers by electrochemical surface plasmon resonance[J]. Sensors and Actuators B:Chemical, 2007, 122:351.

[6] Wang S, Boussaad S, Wong S, et al. High-sensitivity stark spectroscopy obtained by surface plasmon resonance measurement[J]. Anal Chem, 2000, 72(17):4003.

[7] Yao X, Wang J, Zhou F, et al. Quantification of redox-induced thickness changes of 11-ferrocenylundecanethiol self-assembled monolayers by electrochemical surface plasmon resonance [J]. J Phys Chem B, 2004, 108(22):7206.

[8] Kolomenskii A A, Gershon P D, Schuessler H A. Sensitivity and detection limit of concentration and adsorption measurements by laser-induced surface-plasmon resonance[J]. Optical Society of America, 1997, 36(25):6539.

[9] Boussaad S, Pean J, Tao N J. High-resolution multiwavelength surface plasmon resonance spectroscopy for probing conformational and electronic changes in redox proteins[J]. Anal Chem, 2000, 72(1):222.

[10] Uosaki K, Sato Y, Kita H. Electrochemical characteristics of a gold electrode modified with a self-assembled monolayer of ferrocenylalkanethiols [J]. Langmuir, 1991, 7(7):1510.

[11] Chidsey C E D, Bertozzi C R, Putvinski T M, et al. Co-adsorption of ferrocene-terminated and unsubstituted alkanethiols on gold; Electroactive self-assembled monolayer[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112:4301.

[12] Viana A S, Abrantes L M, Jin G, et al. Electrochemical, spectroscopic and SPM evidence for the controlled formation of self-assembled monolayers and organised multilayers of ferrocenyl alkyl thiols on Au(111) [J]. Phys Chem Chem Phys, 2001, 3(16):3411.

[13] Grassi J H, Georgiadis R M. Temperature-dependent refractive index determination from critical angle measurements: Implications for quantitative SPR sensing [J]. Anal Chem, 1999, 71:4392.

Study of the 11-ferrocenylalkanethiol Redox-Induced Structure Changes by Flow-Injection Electrochemical Surface Plasmon Resonance

XIAO Xiu-juan¹, HE Yong-hui¹, XIANG Juan^{1*}, REN Bin^{2*}

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;*

2. *State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: Redox-induced orientation changes of self-assembled monolayers (SAMs) of 11-ferrocenylundecanethiol (FcC_{11}SH) were studied by the flow-injection electrochemical surface plasmon resonance (FI-EC-SPR). Results indicated that there existed two mechanisms concerning the redox-induced structure change of the self-assembled monolayer of ferrocenylalkanethiols; the electrostatic repulsion between the positively charged surface and the ferricenium cation and that among the cations led to a decrease in the tilt angle of the alkanethiol chain; upon Fc oxidation, the Fc group rotated from a tilted conformation to a position where the cyclopentadiene plane became perpendicular to the electrode.

Key words: self-assembled monolayers; ferrocenylalkanethiol; the tilt angle; Cp rings